

B

Patent  
Attorney's Docket No. 029430-487

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of	)	
	)	
Tadashi OHKUMA et al.	)	Group Art Unit: 1713
	)	
Application No.: 09/960,308	)	Examiner: Fred Teskin
	)	
Filed: September 24, 2001	)	Confirmation No.: 5351
	)	
For: ACRYLIC ESTER COMPOUND AND	)	
USAGE THEREOF	)	

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japan - Patent Application No. 2000-288320

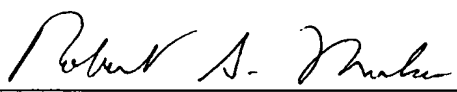
Filed: September 22, 2000

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: December 29, 2003

By:   
Robert G. Mukai  
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

05

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-288320

出 願 人

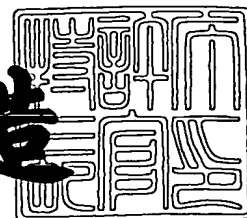
Applicant(s):

三井化学株式会社

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3077294

【書類名】 特許願

【整理番号】 41000177

【提出日】 平成12年 9月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07D339/06

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 大熊 正

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 今井 雅夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 大辻 淳夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

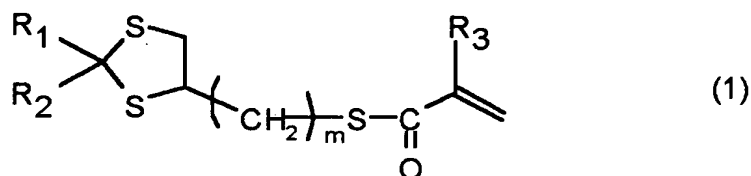
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式（1）で表される含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物。

【化 1】



（式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $\text{R}_3$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $m$ は1～3の整数を表す）

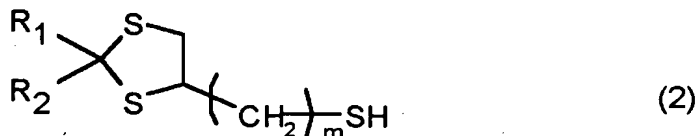
【請求項 2】 請求項 1 記載の含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有する重合性組成物。

【請求項 3】 請求項 2 記載の重合性組成物を重合して得られる硬化物。

【請求項 4】 請求項 3 記載の硬化物からなる光学部品。

【請求項 5】 式（2）で表される含硫化合物。

【化 2】



（式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $m$ は1～3の整数を表す）

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物およびその合成中間体となる含硫化合物に関する。さらには、該含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有する重合性組成物、ならびに、該重合性組成物を重合して得られる光

学部品に関する。

【0002】

本発明の含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物は、分子内に環状チオアセタール構造を有していることを分子構造上の特徴しており、光硬化可能な重合性組成物用のモノマーとして有用である。該重合性組成物を硬化して得られる光学部品は、光学特性、熱的特性、機械的特性に優れ、且つ、生産性が良好で、高屈折率であり、矯正用眼鏡レンズを代表とする各種プラスチックレンズ、光情報記録媒体基板、液晶セル用プラスチック基盤、光ファイバーコーティング材料等として有用である。

【0003】

【従来の技術】

無機ガラスは、透明性に優れ、光学異方性が小さいなどの諸物性に優れていることから、透明性光学材料として広い分野で使用されている。しかしながら、重くて破損しやすいこと、生産性が悪い等の問題があり、近年、無機ガラスに代わる光学用樹脂の開発が盛んに行われている。

【0004】

光学用樹脂として基本的に重要な特性は透明性である。現在までに、透明性の良い工業的な光学用樹脂として、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ビスフェノールAポリカーボネート（BPA-PC）、ポリスチレン（PS）、メチルメタクリレート-スチレン共重合ポリマー（MS）、スチレン-アクリロニトリル共重合ポリマー（SAN）、ポリ（4-メチルペンテン-1）（TPX）、ポリシクロオレフィン（COP）、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート（EGAC）、ポリチオウレタン（PTU）等が知られている。

【0005】

PMMAは透明性、耐候性に優れ、かつ成形性も良好である。しかしながら、屈折率（ $n_d$ ）が1.49と小さく、吸水性が大きいという欠点がある。

【0006】

BPA-PCは、透明性、耐熱性、耐衝撃性および高屈折性に優れるものの、色収差が大きく利用分野が限定される。

【0007】

PSおよびMSは、成形性、透明性、低吸水性および高屈折性に優れるものの、耐衝撃性、耐候性および耐熱性に劣り光学樹脂としてはほとんど実用化されていない。

【0008】

SANは比較的、屈折率が高く、機械的物性もバランスがよいとされているが、耐熱性にやや難があり（熱変形温度：80～90℃）、光学樹脂としてはほとんど使われていない。

【0009】

TPXおよびCOPは透明性、低吸水性、耐熱性に優れるものの、低屈折率（ $n_d = 1.47 \sim 1.53$ ）で耐衝撃性やガスバリアー性や染色性が悪いという問題がある。

【0010】

EGACはジエチレングリコールビスアリルカーボネートをモノマーとする熱硬化性樹脂であり、汎用眼鏡レンズ用途には最も多く使用されている。透明性、耐熱性には優れ、色収差は極めて小さいものの、低屈折率（ $n_d = 1.50$ ）で耐衝撃性に劣るという欠点がある。

【0011】

PTUは、ジイソシアネート化合物とポリチオール化合物との反応で得られる熱硬化性樹脂であり、超高屈折率眼鏡レンズ用途には最も多く使用されている。透明性、耐衝撃性、高屈折性に特に優れ、且つ色収差も小さく、極めて優秀な材料であるが、唯一、熱重合成形時間が長い（1日～3日）という欠点があり、生産性の点で問題を残している。

【0012】

上記の生産性を高めるために短時間で重合・硬化を行う目的で、臭素原子あるいは硫黄原子を含有するアクリル酸エステル類を用いて、光重合によって光学用レンズを得る方法（例えば、特開平4-161410号公報、特開平3-217412号公報など）、含硫脂環構造を有する（メタ）アクリル酸エステル化合物を用いて光学用レンズを得る方法（例えば、特開平3-215081号公報など

）等が提案されている。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、これらの方法によると、短時間での重合は可能となるものの、得られる樹脂は光学部品として決して満足されるものとは言えなかった。すなわち、例えば、眼鏡レンズとして用いた場合、高屈折率のものは、脆くて割れやすかったり、比重の大きい等の問題があり、それらの問題を克服した材料の開発が強く望まれていた。

【 0 0 1 4 】

以上のように、従来の光学樹脂は優れた特徴を有しているものの、それぞれに克服すべき欠点を有しているのが現状である。このような状況下にあって、光学特性、機械的特性、熱的特性に優れ、かつ生産性が高く、高屈折率の光学樹脂の開発が切望されているのが現状である。

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上述したような従来の光学用樹脂の欠点を解決し、光学特性、機械的特性、熱的特性に優れ、且つ、生産性が良好な高屈折率の光学用樹脂を提供することである。

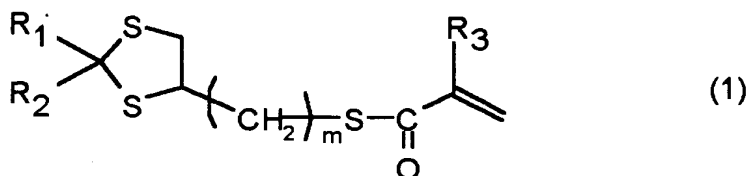
【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、式（１）で表される含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物に関する。

【 0 0 1 7 】

【化 3】



（式中、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表し



、 $R_3$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $m$ は1～3の整数を表す)

【0018】

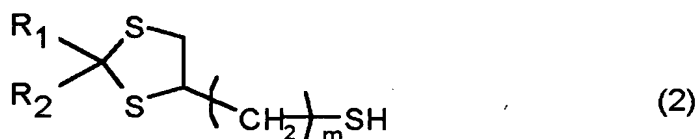
また、上記式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有する重合性組成物、該重合性組成物を重合して得られる硬化物、さらには、その硬化物からなる光学部品に関する。

【0019】

さらには、該含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物の合成原料中間体として有用な式(2)で表される含硫化合物に関する。

【0020】

【化4】



【0021】

(式中、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $m$ は1～3の整数を表す)

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物は新規化合物であり、エステル基の部分に環状チオアセタール構造を有することを特徴とするチオ(メタ)アクリル酸エステル化合物である。

【0023】

式(1)において、 $R_1$ および $R_2$ は、それぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

【0024】

かかる置換基 $R_1$ 、 $R_2$ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ ert-ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、フ

エニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、3-ブromoフェニル基、2-ブromoフェニル基、4-メチルチオ基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基などが例示される。

【0025】

該置換基 $R_1$ および $R_2$ として、好ましくは、水素原子または炭素数1~4のアルキル基または置換基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基またはナフチル基であり、さらに好ましくは、水素原子、メチル基またはフェニル基である。

【0026】

式(1)において、 $R_3$ は、水素原子またはアルキル基を表す。

該置換基 $R_3$ として、好ましくは、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基である。

【0027】

式(1)において、 $m$ は1~3の整数であり、好ましくは、1~2の整数であり、より好ましくは、整数1である。

【0028】

本発明の式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物の具体例としては、

4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、4-(2-アクリロイルチオエチル)-1, 3-ジチオラン、4-(3-アクリロイルチオプロピル)-1, 3-ジチオラン、

2-メチル-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-エチル-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-n-プロピル-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-n-ブチル-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-フェニル-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、

2-(4'-メチルフェニル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(3'-メチルフェニル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-

ジチオラン、2-(2'-メチルフェニル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-メトキシフェニル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-クロロフェニル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-ブromoフェニル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-メチルチオフェニル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-( $\alpha$ -ナフチル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-( $\beta$ -ナフチル)-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2, 2-ジメチル-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-メチル-2-フェニル-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2, 2-ジフェニル-4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、

【0029】

4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、4-(2-メタアクリロイルチオエチル)-1, 3-ジチオラン、4-(3-メタアクリロイルチオプロピル)-1, 3-ジチオラン、

2-メチル-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-エチル-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-n-プロピル-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-n-ブチル-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-フェニル-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、

2-(4'-メチルフェニル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(3'-メチルフェニル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(2'-メチルフェニル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-メトキシフェニル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-クロロフェニル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-(4'-ブromoフェニル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジ

チオラン、2-(4'-メチルチオフェニル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-( $\alpha$ -ナフチル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-( $\beta$ -ナフチル)-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2, 2-ジメチル-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2-メチル-2-フェニル-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、2, 2-ジフェニル-4-メタアクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン、などが例示されるが、これらに限定されるものではない。

## 【0030】

本発明の式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物は、式(2)で表される含硫化合物を原料として、反応それ自体は公知の各種チオエステル化法によって、好適に製造される。すなわち、下記式(2)で表される含硫チオール化合物に対して、

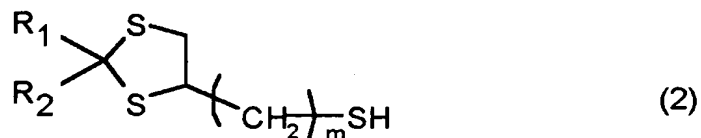
①(メタ)アクリル酸類[例えば、(メタ)アクリル酸、その酸ハロゲン化物またはそのエステル誘導体など]を反応させて、チオ(メタ)アクリル酸エステル化する方法(例えば、特開昭64-26613号公報、特開昭64-31759号公報、特開昭63-188660号公報などに記載の方法)；

②ハロプロピオン酸類(例えば、3-クロロプロピオン酸、3-ブロモプロピオン酸、3-クロロ-2-メチルプロピオン酸、3-ブロモ-2-メチルプロピオン酸など)またはその酸ハロゲン化物を反応させ、ハロプロピオン酸チオエステル化合物とした後、脱ハロゲン化水素して、チオ(メタ)アクリル酸エステル化する方法(例えば、特開平10-204056号公報、特開平2-172968号公報、特開平2-172969号公報、特開平4-29967号公報などに記載の方法)；

などを代表的な具体例とする公知の各種チオエステル化法によって、式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物は製造される。

## 【0031】

【化 5】



(式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $m$ は1～3の整数を表す)

【0032】

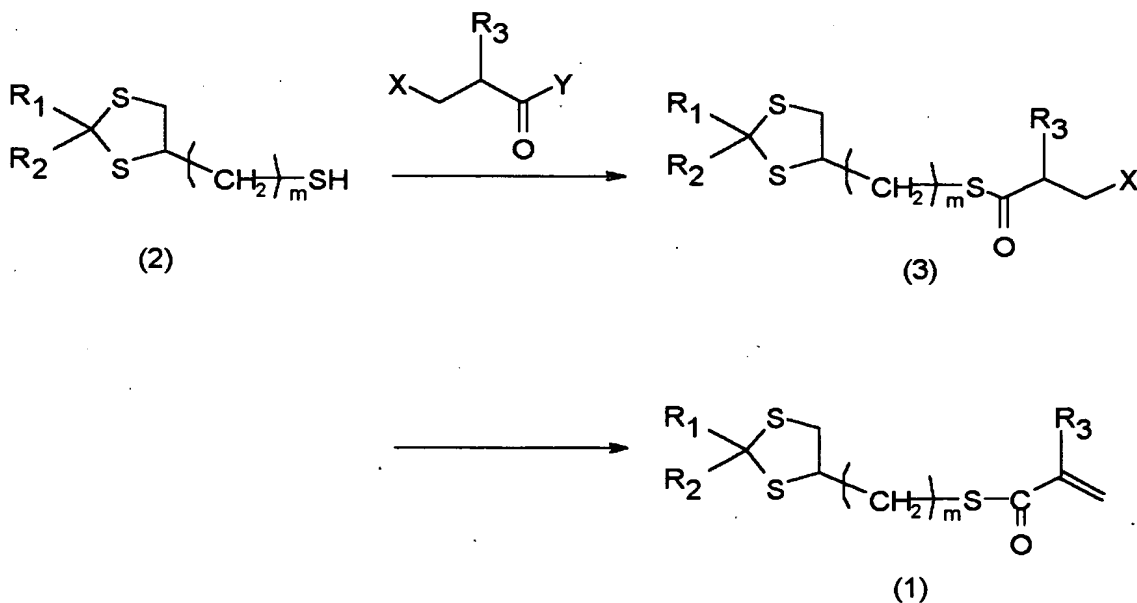
上記方法の中でも、本発明の式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を製造する方法として、前記後者②の方法はより好ましい。

【0033】

この方法の中でも下記反応経路に示す方法、すなわち、前記式(2)で表される含硫化合物とハロプロピオン酸類の酸ハロゲン化物を反応させて、ハロプロピオン酸チオエステル化合物(3)を得た後、該ハロプロピオン酸チオエステル化合物(3)を塩基の存在下に脱ハロゲン化水素して、一般式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を製造する方法は、さらに好ましい。

【0034】

【化 6】



【0035】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $m$ は前記に同じであり、 $X$ および $Y$ は塩素原子または臭素原子を表す)

## 【 0 0 3 6 】

以下、本方法について、さらに詳しく述べる。

初めに、式(2)で表される含硫化合物とハロプロピオン酸類の酸ハロゲン化物との反応により、ハロプロピオン酸チオエステル化合物(3)を製造する方法について詳しく述べる。

## 【 0 0 3 7 】

かかる反応の際、上記式(2)で表される含硫化合物に対して作用させるハロプロピオン酸類(例えば、3-クロロプロピオン酸、3-ブロモプロピオン酸、3-クロロ-2-メチルプロピオン酸、3-ブロモ-2-メチルプロピオン酸など)の酸ハロゲン化物の使用量は、特に制限するものではないが、通常、該含硫化合物1モルに対して、0.1~5モルであり、好ましくは、0.2~3モルであり、より好ましくは、0.5~2モルある。ハロプロピオン酸類の酸ハロゲン化物の使用量として、0.8~1.5モルであることは、特に好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

反応は、無溶媒で行なってもよく、あるいは反応に対して不活性溶媒中に行なってもよい。かかる溶媒としては、反応不活性な溶媒であれば特に限定するものではなく、例えば、水、有機溶媒あるいはこれらの混合系で行ってもよい。該有機溶媒としては、 $n$ -ヘキサン、ベンゼンまたはトルエン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチルまたは酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソクロルベンゼン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の極性溶媒などが例示される。これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは、2種類以上を併用しても差し支

えない。

【0039】

反応温度は特に制限はなく、通常、 $-78 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、好ましくは、 $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

【0040】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分 $\sim 100$ 時間であり、好ましくは、30分 $\sim 50$ 時間であり、より好ましくは、1 $\sim 20$ 時間である。また、公知の分析手段（例えば、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、IRなど）により反応率を確認しながら、任意の反応率で反応を停止することも可能である。

【0041】

かかる反応は、無触媒下、副生するハロゲン化水素（例えば、塩化水素など）を、反応系外に除去しながら行なってもよく、あるいは、脱ハロゲン化水素剤を用いて行なってもよい。

【0042】

該脱ハロゲン化水素剤としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン(DBU)等の有機塩基、あるいは、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の無機塩基などが例示される。

【0043】

かかる脱ハロゲン化水素剤の使用量としては、特に制限はないが、上記式(2)で表される含硫化合物1モルに対して、0. 05 $\sim 10$ モルであり、好ましくは、0. 1 $\sim 5$ モルであり、より好ましくは、0. 5 $\sim 3$ モルである。

【0044】

次に、ハロプロピオン酸チオエステル化合物(3)を塩基の存在下に脱ハロゲン化水素して、本発明の式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を製造する方法について、詳しく述べる。

## 【 0 0 4 5 】

この反応に用いる塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (DABCO)、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン (DBU) 等の有機塩基、あるいは、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の無機塩基などが例示される。

## 【 0 0 4 6 】

かかる塩基の使用量としては、特に制限はないが、ハロプロピオン酸チオエステル化合物 (3) 1 モルに対して、0. 05 ~ 10 モルであり、好ましくは、0. 1 ~ 5 モルであり、より好ましくは、0. 5 ~ 3 モルである。

## 【 0 0 4 7 】

反応は、無溶媒で行なってもよく、あるいは反応に対して不活性溶媒中に行なってもよい。かかる溶媒としては、反応不活性な溶媒であれば特に限定するものではなく、例えば、水、有機溶媒あるいはこれらの混合系で行ってもよい。該有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、ベンゼンまたはトルエン等の炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチルまたは酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソクロルベンゼン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の極性溶媒などが例示される。これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは



、2種類以上を併用しても差し支えない。

【0048】

反応温度は特に制限はなく、通常、 $-78\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、好ましくは、 $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

【0049】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分 $\sim 100$ 時間であり、好ましくは、30分 $\sim 50$ 時間であり、より好ましくは、1 $\sim 20$ 時間である。また、公知の分析手段（例えば、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、IRなど）により反応率を確認しながら、任意の反応率で反応を停止することも可能である。

【0050】

上述した反応経路においては、一段階目のチオエステル化反応の後に中間体である式(3)で表されるハロプロピオン酸チオエステル化合物を一旦、取り出した後、二段階目の脱ハロゲン化水素を行う段階的な方法であってもよく、あるいは、該ハロプロピオン酸チオエステル化合物を途中で取り出すことなく、一段階（one-pot）で次の脱ハロゲン化水素反応を行う方法の、いずれであっても差し支えない。

【0051】

本発明の式(1)で表される含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物を製造する際に、反応中あるいは反応後において生成物の重合を防止するために、重合禁止剤を使用することは好ましいことである。かかる重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシフェノール、ハイドロキノン、フェノチアジン等の公知の各種化合物を例示することができる。

【0052】

重合禁止剤の使用量は特に制限はないが、反応系中の原料混合物あるいは反応生成物に対して、通常、0.001 $\sim 5$ 質量%であり、好ましくは、0.05 $\sim 3$ 質量%であり、より好ましくは、0.01 $\sim 1$ 質量%である。

【0053】

反応終了後、生成物である本発明の式(1)で表される含硫チオ（メタ）アク

リル酸エステル化合物は、公知の操作、処理方法（例えば、中和、溶媒抽出、水洗、分液、溶媒留去など）により後処理されて単離される。さらに必要に応じて、得られた式（１）で表される含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物を、公知の方法（例えば、蒸留、再結晶あるいはクロマトグラフィー等）により分離、精製して、高純度の化合物として単離することもできる。

## 【 0 0 5 4 】

本発明の式（２）で表される含硫化合物は、新規化合物であり、分子内に環状チオアセタール構造を有することを特徴とするチオール化合物である。

## 【 0 0 5 5 】

前記式（２）において、 $m$ は１～３の整数であり、好ましくは、１～２の整数であり、より好ましくは、整数１である。

## 【 0 0 5 6 】

本発明の式（２）で表される含硫化合物の具体例としては、

４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、４－（２－メルカプトエチル）－１，３－ジチオラン、４－（３－メルカプトプロピル）－１，３－ジチオラン、２－メチル－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－エチル－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－ $n$ －プロピル－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－ $n$ －ブチル－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－フェニル－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（４’－メチルフェニル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（３’－メチルフェニル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（２’－メチルフェニル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（４’－*tert*－ブチルフェニル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（４’－メトキシフェニル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（４’－クロロフェニル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（４’－ブromoフェニル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（４’－メチルチオフェニル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（ $\alpha$ －ナフチル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２－（ $\beta$ －ナフチル）－４－メルカプトメチル－１，３－ジチオラン、２，２

ージメチル-4-メルカプトメチル-1, 3-ジチオラン、2-メチル-2-フェニル-4-メルカプトメチル-1, 3-ジチオラン、2, 2-ジフェニル-4-メルカプトメチル-1, 3-ジチオランなどが例示される。

## 【0057】

本発明の式(2)で表される含硫化合物は、下記式(4)で表される含硫化合物を原料として用いて、分子中のヒドロキシ基またはハロゲン原子を、公知の方法に従って、チオール基へと変換することで、好適に製造される。

## 【0058】

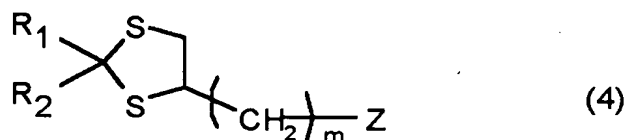
すなわち、例えば、下記式(4)においてZ=ヒドロキシ基である化合物を、チオール基へと変換するには、公知の方法、例えば、Journal of American Chemical Society, 68巻, 頁2103~2104(1946年)、Journal of Organic Chemistry, 27巻, 頁93~95(1962年)、Organic Synthesis, I, V, 頁401~403(1963年)などに記載の方法によって、好適に実施される。

## 【0059】

すなわち、下記式(4)におけるZ=ヒドロキシ基である化合物を、例えば、塩化水素、塩化臭素などと作用させハロゲン化を行い、式(4)においてZ=ハロゲン原子である化合物へ誘導する。その後、該ハロゲン化合物に対して、チオ尿素を反応させ、次いで、アンモニア水、水酸化ナトリウムなどの塩基を用いて加水分解する方法により、本発明の式(2)で表される含硫化合物は好適に製造される。

## 【0060】

## 【化7】



(式中、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、Zはヒドロキシ基またはハロゲン原子を表し、mは1~3の整数を表す)

## 【0061】

上記式(4)で表される化合物は、Journal of Chemical Society(C)、415～419頁(1966年)などに記載の方法に従って、好適に製造される。すなわち、例えば、2,3-ジメルカプトプロパノールに対して、酸触媒の存在下にホルマリンを作用させる方法によって、式(4)において、 $R_1$ =水素原子、 $R_2$ =水素原子、 $Z$ =ヒドロキシ基および $m=1$ である化合物は製造される。

## 【0062】

次に、本発明の式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有する重合性組成物について詳しく説明する。

## 【0063】

本発明の重合性組成物は、必須成分として、本発明の一般式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物、ならびに、光および/または熱重合開始剤を含有する。この場合、上記含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物は単独で用いてもよく、あるいは、異なる複数の含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を併用しても差し支えない。

## 【0064】

さらに本発明の重合性組成物は、所望の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、一般式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有する以外に、公知の重合性を有する化合物(光または熱重合性モノマーまたはオリゴマー等)を含有していても差し支えない。

## 【0065】

上記重合性組成物中に含有する一般式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物の量は、特に制限はないが、通常、重合性組成物全体の質量に対して10質量%以上であり、好ましくは、20質量%以上であり、より好ましくは、30質量%以上であり、さらに好ましくは50質量%以上である。

## 【0066】

本発明の重合性組成物に使用する重合開始剤としては、特に限定するものではなく、公知の各種熱重合開始剤または光重合開始剤を使用することができる。

## 【0067】

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ビベンゾイル(ベンジル)、ベ

ンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトフェノン、  
1, 1-ジメトキシ-1-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェ  
ノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-  
メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオ  
フェニル)-2-モルフォリノールプロパン-1-オン、N, N-ジメチルアミ  
ノアセトフェノン、

2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチル  
アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-  
イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエ  
チルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、アセトフェノン  
ジメチルケタール、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジ  
クロロベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ミ  
ヒラーズケトン等を例示することができる。これらは単独で使用するこ  
とも、あるいは、2種以上を併用することもできる。

【0068】

該光重合開始剤の使用量は、式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸  
エステル化合物100質量部に対して、0.001~10質量部であり、好まし  
くは、0.002~5質量部であり、より好ましくは、0.005~3質量部で  
あり、さらに好ましくは、0.01~1質量部である。

【0069】

熱重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベン  
ゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチ  
ルヘキシルパーオキシカーボネート、tert-ブチルパーオキシピバレート等  
の過酸化物ならびにアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物などを例示す  
ることができる。

【0070】

該熱重合開始剤の使用量は、式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸  
エステル化合物100質量部に対して、通常、0.001~50質量部であり、  
好ましくは、0.01~30質量部であり、より好ましくは、0.1~10質量

部であり、さらに好ましくは、0.2～5質量部である。

【0071】

本発明の重合性組成物に用いる重合性の化合物として、式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物以外の、公知の重合性を有する化合物としては、

例えば、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、テトラシクロドデシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、N-n-ブチル-O-(メタ)アクリロイルオキシエチルカーバメート、アクリロイルモルホリン、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、トリブロモベンジル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレートなどの単官能アクリレート類；

【0072】

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、

トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、

2,2-ビス(4-アクロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタアクロイルオキシフェニル)プロパン、

ビス(4-アクロイルオキシフェニル)メタン、ビス(4-メタアクロイルオキシフェニル)メタン、4,4'-ビス(2-アクロイルオキシ)フェニルスルフィド、4,4'-ビス(2-メタアクロイルオキシ)フェニルスルフィド、

2,2-ビス(4-アクロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタアクロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(2-アクロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4

- (2-メタアクロイルオキシプロポキシ) フェニル] プロパン、  
 ビス (4-アクロイルオキシエトキシフェニル) メタン、ビス (4-メタアクロ  
 イルオキシエトキシフェニル) メタン、ビス [4- (2-アクロイルオキシプロ  
 ポキシ) フェニル] メタン、[4- (2-メタアクロイルオキシプロポキシ) フ  
 ェニル] メタン、  
 4, 4'-ビス (2-アクロイルオキシエトキシ) フェニルスルフィド、4, 4'  
 '-ビス (2-メタアクロイルオキシエトキシ) フェニルスルフィド、  
 4, 4'-ビス (2-アクロイルオキシプロポキシ) フェニルスルフィド、4,  
 4'-ビス (2-メタアクロイルオキシプロポキシ) フェニルスルフィド、  
 4, 4'-ビス (2-アクロイルオキシエトキシ) フェニルスルフォン、4, 4'  
 '-ビス (2-メタアクロイルオキシエトキシ) フェニルスルフォン、  
 4, 4'-ビス (2-アクロイルオキシプロポキシ) フェニルスルフォン、4,  
 4'-ビス (2-メタアクロイルオキシプロポキシ) フェニルスルフォンなどの  
 二官能 (メタ) アクリレート類；

【0073】

トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペ  
 ンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリト  
 ールテトラアクリレート、ジトリメチロールテトラアクリレート、ジペンタエリ  
 スリトールヘキサアクリレート、2- (メタ) アクロイルオキシエチルトリスイ  
 ソシアヌレート、(メタ) アクリロキシプロピルトリス (メトキシ) シランなど  
 の多官能 (メタ) アクリレート類；

【0074】

フェニルグリシジルエーテル、  
 エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジル  
 エーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエー  
 テル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン (通称、ビスフェノールF) ジグ  
 リシジルエーテル、2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (通称、  
 ビスフェノールA) ジグリシジルエーテル、4, 4'-ビスヒドロキシフェニル  
 スルフィドジグリシジルエーテル、4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン

(通称、ビスフェノール S) ジグリシジルエーテル、  
 4, 4' - ビフェノールジグリシジルエーテル、3, 3', 5, 5' - テトラメ  
 チル-4, 4' - ビフェノールジグリシジルエーテル、  
 トリス (2, 3 - エポキシプロピル) イソシアヌレートなどの 1 価または 2 価以  
 上のエポキシ化合物に対して、(メタ) アクリル酸化合物を作用させて得られる  
 エポキシ (メタ) アクリレート類；  
 フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、  
 フェノールザイロック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂などのエ  
 ポキシ樹脂に対して (メタ) アクリル酸化合物を作用させて得られるエポキシ (メ  
 タ) アクリレート類等；

## 【0075】

ビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、イソプロペニルベン  
 ゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、N - ビニルピ  
 ロリドン、N - ビニルカプロラクタム等のビニル化合物類；  
 エチレングリコールジアリルカーボネート、トリメリット酸トリアリルエステル  
 、トリアリルイソシアヌレート等のアリル基含有化合物類など各種公知の重合性  
 モノマー；  
 あるいは、ポリウレタン (メタ) アクリレート類、エポキシ (メタ) アクリレー  
 ト類、ポリエステル (メタ) アクリレート類、ポリエーテル (メタ) アクリレー  
 ト類など各種公知の重合性オリゴマー等が例示される。

## 【0076】

これらの使用量は、本発明の効果をより達成するために、式 (1) で表される  
 含硫チオ (メタ) アクリル酸エステル化合物 100 質量部に対して、通常、30  
 0 質量部以下であり、好ましくは、200 質量部以下であり、より好ましくは、  
 100 質量部以下である。

## 【0077】

本発明の重合性組成物の製造方法として、具体的には、本発明の一般式 (1)  
 で表される含硫チオ (メタ) アクリル酸エステル化合物を用い、所望により上記  
 の公知の各種重合性化合物を併用して、さらに上記重合開始剤を添加した後、混



合・溶解させることにより得られる。該重合性組成物は、必要に応じて重合前に不溶物、異物などを濾過により除去して、さらに減圧下で十分に脱泡して重合、硬化に使用される。

## 【 0 0 7 8 】

また、重合性組成物を製造する際には、所望に応じて、内部離型剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色顔料（例えば、シアニングリーン、シアニンブルー等）、染料、流動調節剤、無機充填剤（例えば、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウム等）、などの公知の各種添加剤を添加することも可能である。

## 【 0 0 7 9 】

本発明の硬化物ならびに該硬化物からなる光学部品は、上記重合性組成物を重合、硬化して得られるものである。これらの方法として、従来から公知の各種方法が採用され好適に実施されるが、代表的には、上述のように得られた重合性組成物をモールド中に注入し、熱または光によって開始されるラジカル重合反応を用いた注型重合などが挙げられる。

## 【 0 0 8 0 】

該モールドは、例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等からなるガスケットを介した鏡面研磨した二枚の鋳型により構成される。鋳型としては、ガラスとガラス、ガラスとプラスチック板、ガラスと金属板等の組み合わせの鋳型が挙げられる。また、ガスケットとしては、上記の軟質熱可塑性樹脂（ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等）を用いる以外に、2枚の鋳型をポリエステル粘着テープ等で固定してもよい。また、鋳型に対して、離型処理など公知の処理方法を行ってもよい。

## 【 0 0 8 1 】

ラジカル重合反応としては、前述したように、熱による重合反応（熱重合）、紫外線などの光による重合反応（光重合）、ガンマ線による重合反応等を利用する方法、あるいは、これらの複数を組み合わせた方法などが例示される。

## 【 0 0 8 2 】

光による重合を行った場合、硬化終了後、鋳型を離型させて得られた硬化物ま

たは該硬化物からなる光学部品を、内部の応力、歪みを取り除くなどの目的でアニール処理してもよい。

【 0 0 8 3 】

これらの方法の中で、熱重合は数時間から数十時間を要するのに対して、紫外線などによる光重合は数秒～数分で硬化が可能であり、本発明の光学部品の製造時における生産性を高める点を考慮すると、好ましい方法である。

【 0 0 8 4 】

熱重合を行う場合、重合温度は重合開始剤の種類など重合条件によって影響されるので、限定されるものではないが、通常、25～200℃、好ましくは、50～170℃である。

【 0 0 8 5 】

光学レンズの成形方法としては、上述したように、例えば、光または／および熱による注型重合を行いレンズを得る方法が挙げられる（例えば、特開昭60-135901号公報、特開平10-67736号公報、特開平10-130250号公報など）。

【 0 0 8 6 】

すなわち、前述の方法により製造された本発明の式（1）で表される含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有する重合性組成物を、必要に応じて、適当な方法で脱泡を行った後、モールド中に注入し、通常、光照射して重合させる方法により、好適に実施される。また熱による重合では、低温から高温へ徐々に加熱して重合させる方法により、好適に実施される。

【 0 0 8 7 】

得られた光学レンズは、硬化後、必要に応じて、アニール処理を施されてもよい。さらに必要に応じて、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、防曇性付与あるいはファッション性付与の目的で、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理（例えば、フォトクロミックレンズ化処理など）など公知の各種物理的または化学的処理を施されてもよい。

【 0 0 8 8 】

光ディスクや光磁気ディスクの基板の成形方法としては、例えば、前記の方法

で得られる式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を含む重合性組成物を、ディスク基板用型キャビティ内に注入し、これをラジカル重合方法等で重合させ、必要に応じて後熱処理する方法(特開昭58-130450号公報、同58-137150号公報、同62-280008号公報など)、両面ガラス型内で光重合する方法(特開昭60-202557号公報)、真空注型または注液完了後、加圧して液状樹脂を熱重合させる方法(特開昭60-203414号公報)など、従来から公知の方法などが挙げられる。

## 【0089】

本発明の上記重合性組成物を光重合して得られる硬化物、該硬化物からなる光学部品は、重合・硬化に要する時間が数分から数時間であり、既存のポリジエチレングリコールジアリルカーボネート、ポリチオウレタンに代表される熱硬化性の光学用樹脂と比較して短時間で重合成形が可能であって、生産性が高いことが特徴の一つである。

## 【0090】

さらに、本発明の硬化物および光学部品は光学特性、機械的特性、熱的特性に優れ、且つ、高屈折率であるという特徴を有している。該光学部品としては、例えば、矯正用眼鏡レンズを代表とする各種プラスチックレンズ、光情報記録媒体基板、液晶セル用プラスチック基板、光ファイバーコーティング材料などが具体的な形態として挙げられる。

## 【0091】

本発明の式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物は、分子内に環状チオアセタール構造を有する新規化合物であり、矯正用眼鏡レンズなどを代表とする光学部材用の樹脂原料モノマーとして、非常に有用な化合物である。

## 【0092】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0093】

① 式(2)で表される含硫化合物の合成例

参考製造例1〔4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジチオランの合成; 式(4)において、 $R_1$ =水素原子、 $R_2$ =水素原子、 $Z$ =ヒドロキシ基、 $m=1$ の化合物の合成〕

Journal of Chemical Society(C)、415~419頁(1966年)に記載の方法に従って行った。すなわち、攪拌装置、冷却管を取り付けたガラス製1リットル反応器中に30%ホルムアルデヒド水溶液250mlおよびジオキサン250mlを秤取し、これらの混合物に対して、攪拌下、2, 3-ジメルカプトプロパノール186g(1.5モル)を加えた。硫酸1gをさらに加えた後、窒素雰囲気下、90~100℃で6時間加熱攪拌して反応させた。ガスクロマトグラフィーにより原料が消失し反応が終了したことを確認した後、減圧下に溶媒を留去した。クロロホルムで抽出し、さらに水洗して得られた有機層から溶媒を留去して、目的物の4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジチオラン 133g(0.98モル)を得た。

収率65%、純度>99%(ガスクロマトグラフィー分析による面積法)

沸点: 124~125℃/266kPa(2mmHg)

FD-MS: 136(M)

【0094】

実施例1〔4-メルカプトメチル-1, 3-ジチオランの合成; 式(2)において $R_1$ =水素原子、 $R_2$ =水素原子、 $m=1$ の化合物〕

攪拌装置、冷却管を取り付けたガラス製500ml容の反応器中に、チオ尿素38.0g(0.50モル)、48%臭化水素酸88g(臭化水素0.5モル相当)を入れた。この混合物に対して、製造例1で合成した4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジチオラン68g(0.50モル)を60℃で35分かけて滴下した。さらに、80℃で4時間、反応させてチウロニウム塩化した。反応溶液を高速液体クロマトグラフィーにより分析して、原料のヒドロキシ化合物が消失していることを確認し、反応混合物に対して18%アンモニア水300gを50℃で10分かけて滴下し、さらに50℃で2時間反応させて、チウロニウム塩を加水分解した。トルエン200gを加えて分液、抽出した後、廃水相が中性になるまでトルエン相を水洗し、その後、トルエン相を取り出し、トルエンを減圧下、40

℃で留去して黄色透明液体の粗生成物を得た。該粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒としてトルエンを使用）により精製して、無色液体の4-メルカプトメチル-1, 3-ジチオラン 61 g (0.40モル)を得た。

収率=80%、純度>99%（ガスクロマトグラフィー分析による面積法）

FD-MS: 152 (M)

#### 【0095】

②式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物の合成

実施例2 [4-アクリロイルチオメチル-1, 3-ジチオラン; 式(1)において $R_1$ =水素原子、 $R_2$ =水素原子、 $R_3$ =水素原子、 $m=1$ の化合物の合成]

攪拌装置、冷却管をつけたガラス製500ml反応容器に、実施例1で製造した4-メルカプトメチル-1, 3-ジチオラン 91.2 g (0.60モル)を秤取し、これに対して3-クロロプロピオン酸クロリド80.0 g (0.63モル)を40℃で15分要して滴下した。さらに40℃で8時間、攪拌して反応させた後、該反応混合物溶液に対してトルエン200 gを加え溶解させ、分液漏斗に移液して3質量%炭酸水素ナトリウム水溶液300 gで3回洗浄した。その後、純水300 gで水層が中性になるまで洗浄した後、有機層(トルエン溶液)を取り出し、トルエンを減圧下、留去して無色透明液体の4-(3-クロロプロピオニルチオ)メチル-1, 3-ジチオラン 119 gを得た。

#### 【0096】

次いで、ガラス製1リットル反応容器に、上記のようにして得られた4-(3-クロロプロピオニルチオメチル)-1, 3-ジチオラン 119 g (0.49モル)をアセトン200 gに溶解させた溶液に対して、トリエチルアミン74 g (0.73モル)を25℃で1時間要して滴下した。その後、25℃で6時間、攪拌して反応させた後、該反応混合物に対して、トルエン400 gと水400 gを加えて、トルエン相を分液抽出してを取り出した。該トルエン溶液を5質量%塩酸水で洗浄後、さらに水相が中性になるまで水洗した後、減圧下、トルエンを留去して、粘性のある無色透明液体として目的物の4-(2'-アクリロイルチオメチル)-1, 3-ジチオラン 99 g (0.48モル)を得た。

#### 【0097】

収率 = 8 0 %、純度 > 9 9 % (液体クロマトグラフィー分析による面積法)

FD-MS ; 2 0 6 (M)

【 0 0 9 8 】

③式 ( 1 ) で表される含硫チオ (メタ) アクリル酸エステル化合物を用いた重合性組成物の製造およびその硬化による硬化物の製造

以下の実施例および比較例において製造した硬化物または光学部品 ( レンズ ) の物性評価を以下の方法により行った。

- ・ 外観 : 目視により色味、透明性を確認した。
- ・ 屈折率、アッベ数 : プルフリッヒ屈折計を用いて 2 0 ° C で測定した。
- ・ 耐熱性 : TMA ( 針侵入法 ) を用いて硬化物のガラス転移温度を測定した。
- ・ 耐衝撃性 : 中心厚 1 . 5 mm のマイナスレンズの中心部に、高さ 1 2 7 c m から 2 8 . 7 g の鉄球を落下させて、割れの有無を調べた。

【 0 0 9 9 】

#### 実施例 3

上記実施例 2 で得られた含硫チオアクリル酸エステル化合物 ( 4 - アクリロイルチオメチル - 1 , 3 - ジチオラン ) 3 0 g に対して、光重合開始剤として 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン ( 「 Darocur - 1 1 7 3 」、チバ社製登録商標 ) 3 0 m g を添加して、よく混合し溶解させた。得られた液体を十分に減圧下、脱泡した後、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。メタルハライドランプ ( 8 0 W / c m ) を使用して紫外線を 6 0 秒間、照射して重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、成形された硬化物をモールドから取り出した。

【 0 1 0 0 】

得られた硬化物は、無色透明で光学歪みは観察されなかった。屈折率 (  $n_d$  ) は 1 . 6 6 0、アッベ数 3 6 (  $v_d$  ) であった。

【 0 1 0 1 】

#### 実施例 4

上記実施例 2 で得られた含硫チオアクリル酸エステル化合物 ( 4 - アクリロイルチオメチル - 1 , 3 - ジチオラン ) 2 7 g および 2 - (メタ) アクロイルオキ

シエチルトリスイソシアヌレート 3 g に対して、光重合開始剤として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（「Darocur-1173」、チバ社製登録商標）30 mg を添加して、よく混合し溶解させた。得られた液体を十分に減圧下、脱泡した後、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。メタルハライドランプ（80 W/cm）を使用して紫外線を 60 秒間、照射して重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、成形された硬化物をモールドから取り出した。

## 【0102】

得られた硬化物は、無色透明で光学歪みは観察されなかった。屈折率（ $n_d$ ）は 1.650、アッベ数 35（ $v_d$ ）であった。

## 【0103】

また硬化物のガラス転移温度は 80℃ 以上であり、耐衝撃性は良好であった。

## 【0104】

## 比較例

実施例 3 において、重合性化合物として本発明の式（1）で表される含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物を使用する代わりに、公知（特開平 3-217412 号公報に記載）のアクリル酸エステル化合物である 1,4-ビス（2-メタクリロイルオキシエチルチオ）キシリレン 24 g および 2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン 6 g を使用する以外は、実施例 3 に記載の方法と同様にして、重合性組成物を調製し、レンズを作製した。

該レンズは無色透明であり、屈折率（ $n_d$ ）は 1.588、アッベ数（ $v_d$ ）は 39 であった。

## 【0105】

本発明の含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有する重合性組成物を重合して得られる硬化物は、短時間で重合・成形硬化が可能（高生産性）であり、耐熱性、耐衝撃性は良好であり、且つ、高屈折率であった。

## 【0106】

## 【発明の効果】

本発明の含硫チオ（メタ）アクリル酸エステル化合物は、光硬化可能な重合性

組成物用のモノマーとして、光学用材料、歯科用材料などの用途において非常に有用である。該重合性組成物を硬化して得られる光学部品は、短時間で重合・成形硬化が可能（高生産性）であり、耐熱性、耐衝撃性は良好であり、且つ、高屈折率であって、矯正用眼鏡レンズを代表とする各種プラスチックレンズ、光情報記録媒体基板、液晶セル用プラスチック基盤、光ファイバーコーティング材料等として有用である。

## 【 0 1 0 7 】

また、本発明により、かかる光学用樹脂の原料モノマーの合成原料中間体として非常に有用な式（2）で表される含硫化合物を提供することが可能となった。

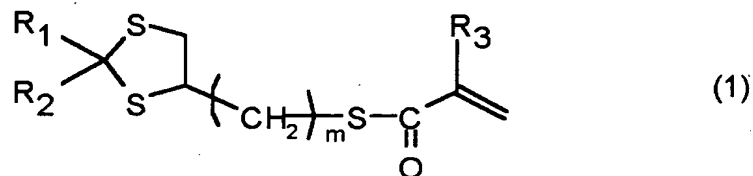


【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 式(1)で表される含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物

【化1】



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $R_3$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $m$ は1～3の整数を表す)

ならびに、該チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有する重合性組成物、該重合性組成物を重合して得られる硬化物および光学部品。

【効果】 本発明の含硫チオ(メタ)アクリル酸エステル化合物は、光硬化可能な重合性組成物用のモノマーとして、各種光学用材料、歯科用材料などの用途において非常に有用であり、該重合性組成物を硬化して得られる光学部品は、生産性が良好であり、耐熱性、耐衝撃性が良好であり、且つ、高屈折率である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社